

## □ Exercice 8.1. Vrai Faux

1. La vitesse volumique de réaction s'écrit :  $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[X_i]}{dt}$ .

Vrai Faux 

2. Soit la réaction  $\alpha R = \beta P$ . La concentration du réactif  $[R]$ , associé à une réaction d'ordre 2, suit une loi de décroissance exponentielle dans le temps.

Vrai Faux 

3. Le temps de demi-réaction associé à une réaction d'ordre 1 dépend du temps.

Vrai Faux 

4. D'après la loi d'Arrhénius, plus la température est élevée, plus la vitesse volumique de réaction est importante.

Vrai Faux 

5. Une réaction est d'ordre nul lorsque la vitesse volumique de réaction ne dépend pas de la concentration en réactif.

Vrai Faux 

## □ Exercice 8.2. Déterminer un ordre par la méthode différentielle (Numérique)

On étudie la pyrolyse en phase gazeuse d'un composée A : A = produit. On définit la vitesse de réaction, en phase gazeuse :  $v(t) = \frac{1}{\nu_A} \frac{dP_A(t)}{dt}$

On cherche à montrer que la réaction admet un ordre global initial de sorte que la loi de vitesse s'écrit à  $t = 0$  :  $v_0 = k \times P_{A_0}^q$ .

On a déterminé par 5 expériences la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction pour diverses valeurs de la pression initiale  $P_{A_0}^q$  du composé A :

$P_{A_0} (Pa)$	8550	13700	27600	39500	55300
$v_0 (Pa \cdot min^{-1})$	46,2	119	484	989	1936

1) Appliquer le logarithme népérien à l'expression de  $v_0$ . En déduire que l'on peut tracer une régression linéaire pour trouver l'ordre initial  $q$  et la constante de vitesse  $k$  de la réaction. Préciser les expressions de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

2) Compléter les lignes 5, 6, 9, 10, 24 et 25 du programme python Exo\_8\_2\_Veleve.py et exécuter le script pour tracer la régression linéaire en question. Donner les valeurs numériques de  $q$  et  $k$ .

## □ Exercice 8.3. Déterminer une évolution temporelle par la méthode d'Euler (Numérique)

On se propose de tracer l'évolution pression partielle  $P_A$  du composée A qui subit une pyrolyse en phase gazeuse en fonction du temps avec la méthode d'Euler explicite pour la première condition initiale de l'exercice précédent.

On suppose que l'ordre global initial déterminé dans l'exercice précédent est un ordre global à tout instant, ainsi la loi de vitesse s'écrit :  $v(t) = k \times P_A^q(t)$ .

1) Exprimer l'équation différentielle vérifiée par  $P_A(t)$  en fonction de  $k$  et  $q$ .

2) Approximer la dérivée temporelle par l'expression issue du schéma d'Euler explicite. En déduire la relation de récurrence reliant  $P_{A,t_{i+1}} = f(P_{A,t_i}, k, q, \Delta t)$ .

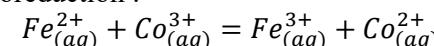
(Exemple pour une fonction  $g$  :  $\frac{dg}{dt} = \frac{g_{t_{i+1}} - g_{t_i}}{t_{i+1} - t_i} = \frac{g_{t_{i+1}} - g_{t_i}}{\Delta t}$ )

3) Compléter les lignes 8,9,10 et 24 du programme Exo\_8\_3\_Veleve.py.

4) Estimer grâce à la courbe le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

## □ Exercice 8.4. Déterminer un ordre par la méthode du temps de demi-réaction (Numérique)

Soit la réaction d'oxydoréduction :



On réalise un mélange équimolaire de  $Fe^{2+}$  et  $Co^{3+}$  à  $T = 25^\circ C$ .

On a déterminé expérimentalement le temps de demi-réaction pour différentes concentration initiales :

$[Fe^{2+}]_0 = [Co^{3+}]_0$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	1,0	0,5	0,25	0,1
$t_{1/2}$ (s)	12,5	24,9	49,9	124

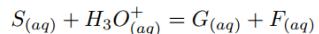
1) Simplifier l'expression de la loi de vitesse dans le cas d'un mélange équimolaire en exprimant la vitesse volumique de réaction  $V$  en fonction de  $k$ ,  $q$  et  $[Fe^{2+}]$ .

2) Vérifier que l'ordre global de la réaction est  $q = 2$  en écrivant un programme python de régression linéaire exploitant les données expérimentales. (les expressions des temps de demi-réaction pour les ordres 0, 1 et 2 sont données dans le cours)

3) Est-il possible de deviner l'ordre global entre 0, 1 et 2 sans utiliser de programme ?

□ Exercice 8.5. Hydrolyse du saccharose

Cet exercice s'intéresse à la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à pH = 5,0. Cette solution tampon permet à la concentration en ions  $H_3O^+$  de demeurer constante au cours de la transformation. La réaction d'inversion est décrite par l'équation :



$S$  étant le saccharose,  $G$  le glucose et  $F$  le fructose. On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose au cours du temps. Les résultats sont représentés dans le tableau ci-dessous.

$t$ (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

1. En expliquant avec précision la démarche choisie et en utilisant une représentation graphique, montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à  $S$ .

2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente  $k_{app}$  en précisant son unité.

3. Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et déterminer sa valeur dans ces conditions.

Cette réaction est maintenant réalisée dans une autre solution tampon à  $pH = 3,8$ , et on mesure de nouveau l'évolution de la concentration en saccharose en fonction du temps. Les résultats obtenus dans ces nouvelles conditions donnent une constante de vitesse apparente  $k_{app} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

4. En déduire l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium.

5. Déterminer alors la valeur de la constante de vitesse  $k$  de cette réaction, et préciser son unité.

□ Exercice 8.6. Exercice bilan

On considère la réaction suivante en phase aqueuse :  $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ . Sa constante d'équilibre est  $K^0 = 10^{46}$ .

1 – Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ? Si oui, dans quel sens ?

2 – Dans un bêcher, on introduit  $V_0 = 50 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de concentration  $C_0$  inconnue. On titre par une solution de persulfate  $S_2O_8^{2-}$  de concentration  $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équivalence se produit pour un volume  $V_{1,\text{éqV}} = 10 \text{ mL}$ . Calculer la concentration  $C_0$ . Citer une méthode pour déterminer le volume  $V_1$  à l'équivalence.

3 – La réaction étant lente, on veut en étudier la cinétique. Par une méthode que l'on expose pas ici, on détermine la vitesse initiale  $v_0$  de la réaction pour diverses concentrations initiales. Les résultats des expériences sont dans le tableau ci-contre, avec les concentrations en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et la vitesse initiale en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

3.1 – Déterminer l'ordre partiel par rapport à  $S_2O_8^{2-}$  et l'ordre partiel par rapport à  $I^-$ . Calculer la constante de vitesse  $k$  de la réaction.

3.2 – On part des conditions initiales de l'expérience 4. Déterminer l'évolution de la concentration  $S_2O_8^{2-}$  au cours du temps. Que vaut le temps de demi-réaction ?

4 – La constante de vitesse double lorsque l'on passe de 25 °C à 35 °C. Estimer l'énergie d'activation de cette réaction.

n°	$[S_2O_8^{2-}]_0$	$[I^-]_0$	$v_0$
1	0,100	0,100	$5,00 \cdot 10^{-4}$
2	0,100	0,050	$2,45 \cdot 10^{-4}$
3	0,100	0,025	$1,26 \cdot 10^{-4}$
4	0,050	0,100	$2,50 \cdot 10^{-4}$
5	0,025	0,100	$1,24 \cdot 10^{-4}$